

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation 7 : <b>B05D 7/00</b></p>		A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/16912</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. März 2000 (30.03.00)</p>		
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06607</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p>			
<p>(22) Internationales Anmeldedatum: 8. September 1999 (08.09.99)</p>		<p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(30) Prioritätsdaten: 198 43 581.9 23. September 1998 (23.09.98) DE</p>					
<p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).</p>					
<p>(72) Erfinder; und</p>					
<p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BETZ, Peter [DE/DE]; Am Roggenkamp 172, D-48165 Münster (DE). HINTZE-BRÜNING, Horst [DE/DE]; Thomas-Mann-Weg 9, D-48165 Münster (DE). EHLIG, Christel [DE/DE]; Rohrkampstrasse 30, D-48165 Münster (DE).</p>					
<p>(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).</p>					
<p>(54) Title: SCRATCH-RESISTANT SOL-GEL COATING FOR CLEAR POWDER-SLURRY LACQUER</p>					
<p>(54) Bezeichnung: KRATZFESTER SOL-GEL-ÜBERZUG FÜR PULVERSLURRY-KLARLACKE</p>					
<p>(57) Abstract</p>					
<p>The present invention relates to a method for producing lacquered substrates, especially lacquered car bodies, coils and furniture. According to said method, a clear powder-slurry lacquer, followed by a clear sol-gel lacquer, is optionally applied to a pre-lacquered substrate and both lacquers are subsequently hardened together.</p>					
<p>(57) Zusammenfassung</p>					
<p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von lackierten Substraten, insbesondere von lackierten Automobilkarosserien, Coils und Möbeln, bei dem auf ein gegebenenfalls vorlackiertes Substrat zunächst ein Pulverslurry-Klarlack und dann ein Sol-Gel-Klarlack aufgetragen und anschließend gemeinsam gehärtet werden.</p>					

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Kratzfester Sol-Gel-Überzug für Pulverslurry-Klarlacke

Die vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von lackierten Substraten, insbesondere von lackierten Automobilkarosserien, bei dem auf ein 5 gegebenenfalls vorlackiertes Substrat zunächst ein Pulverslurry-Klarlack und dann ein Sol-Gel-Klarlack aufgetragen und anschließend gemeinsam gehärtet werden.

Automobilkarosserien sind größtenteils mit einem mehrschichtigen Lackaufbau 10 versehen. Als letzte Überzugsschicht werden häufig Klarlacke aufgetragen. Hierfür können neuerdings auch sogenannte Pulverslurry-Klarlacke eingesetzt werden.

Bei Pulverslurry-Lacken handelt es sich um Pulverlacke in Form wässriger 15 Dispersionen. Derartige Slurries sind beispielsweise in der US Patentschrift US-A-4,268,542 und den nicht veröffentlichten deutschen Anmeldungen DE-A-195 18 392.4 und 198 14 471.7 beschrieben.

In neuerer Zeit wurden sogenannte Sol-Gel-Klarlacke auf Basis von 20 siloxanhaltigen Lackformulierungen entwickelt, die durch Hydrolyse und Kondensation von Silanverbindungen erhalten werden. Diese Lacke, die als Überzugsmittel für Beschichtungen von Kunststoffen verwendet werden, werden beispielsweise in den deutschen Patentschriften DE-A-43 03 570, 34 07 087, 40 11 045, 40 25 215, 38 28 098, 40 20 316 oder 41 22 743 beschrieben.

25 Sol-Gel-Klarlacke verleihen Kunststoff-Substraten wie z. B. Brillengläsern oder Motorradhelm-Visieren eine sehr gute Kratzfestigkeit. Diese Kratzfestigkeit wird von den OEM (Original Equipment Manufacturing)-Klarlacken, die üblicherweise bei der Erslackierung von Fahrzeugen verwendet werden, nicht 30 erreicht. Seitens der Automobilindustrie wird nun die Anforderung gestellt, diese

verbesserte Kratzfestigkeit auch auf die bei der Lackierung von Automobilen verwendeten Klarlackschichten zu übertragen.

Der Ersatz der üblicherweise in der Automobil-Lackierung eingesetzten OEM-5 Klarlacke oder OEM-Pulverslurry-Klarlacke durch Sol-Gel-Klarlacke ist nicht möglich, da diese hierfür z. B. zu spröde sind und schlechte optische Eigenschaften (appearance) aufweisen. Vor allem sind die Sol-Gel-Klarlacke zu teuer. Der ökonomisch günstigere Einsatz der Sol-Gel-Klarlacke als zusätzliche Überzugsschicht über die bisher verwendeten Klarlacke bzw. Pulverslurry-10 Klarlacke ergibt Haftungsprobleme zwischen dem Klarlack und der Sol-Gel-Schicht, die insbesondere nach Steinschlag und bei Belastung durch Schwitzwasser auftreten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines eine 15 Klarlackschicht enthaltenden Lackaufbaus, der gleichzeitig eine sehr gute Kratzfestigkeit und Haftung aufweist und ein Verfahren zur Herstellung dieses Lackaufbaus.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch das erfindungsgemäße Verfahren 20 zur Herstellung eines lackierten Substrats gelöst, bei dem auf ein Substrat, auf das gegebenenfalls zunächst ein oder mehrere Überzugsmittel aufgetragen werden, ein Pulverslurry-Klarlack und anschließend ein Sol-Gel-Klarlack aufgetragen werden, wobei

25 A) der Pulverslurry-Klarlack nach dem Auftrag bei einer Temperatur, die oberhalb der Filmbildungstemperatur des Pulverslurry-Klarlacks liegt und die unterhalb der Temperatur liegt, bei der die Vernetzung dieses Pulverslurry-Klarlacks vollständig ist, vorgetrocknet wird und zur Filmbildung gebracht wird,

B) anschließend der Sol-Gel-Klarlack aufgetragen wird, und

C) schließlich beide Überzüge gemeinsam gehärtet werden,

5 wobei der Pulverslurry-Klarlack bei Schritt A) nur teilweise ausgehärtet wird und der Pulverslurry-Klarlack und der Sol-Gel-Klarlack so gewählt sind, daß eine chemische Bindung zwischen ihnen möglich ist.

Es zeigt sich, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte  
10 Automobilakkierungen eine sehr gute Kratzfestigkeit aufweisen, die mit den üblicherweise eingesetzten Klarlacksystemen nicht zu erreichen ist. Weiterhin ergab sich gegenüber den Klarlack/Sol-Gel-Klarlack-Systemen nach dem Stand der Technik eine hervorragende Haftung der Schichten, sogar bei Steinschlag oder nach der Belastung im Schwitzwasser, d. h. eine zehntägige Belastung der  
15 Schichten in einer Atmosphäre von 40 °C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit. Auch die optischen Eigenschaften der so hergestellten Lackierungen sind gut, und es werden keine Risse im Kratzfest-Überzug festgestellt.

Nachstehend wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

20 Für das erfindungsgemäße Verfahren kann jedes denkbare Substrat verwendet werden. Beispielhaft seien Substrate aus Metall, Kunststoff, Glas oder Keramik genannt. Das bevorzugt eingesetzte Substrat ist ein Substrat aus Kunststoff oder insbesondere aus Metall. Das erfindungsgemäß eingesetzte Substrat kann jede  
25 denkbare Form, etwa die Form einer Fahrzeugkarosserie, insbesondere einer Autokarosserie, aufweisen. Weiter kann das Substrat auch einer Oberflächenbehandlung unterzogen worden sein, beispielsweise einer Galvanisierung oder einer Phosphatierung.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Substrat gegebenenfalls mit einer oder mehreren Überzugsschichten versehen werden. Bei den hierfür eingesetzten Überzugsmitteln kann es sich um jedes nach dem Stand der Technik verwendete Überzugsmittel handeln. Es kann sich beispielsweise um wäßrige 5 oder organische Lösemittel enthaltende flüssige Überzugsmittel oder um Überzugsmittel in Pulverform oder in Form einer Pulverslurry handeln. Sie können nach den nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren, wie z. B. Walzen, Spritzen, Tauchen, Streuen oder mittels Elektrotauchlackierung aufgebracht werden.

10

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei der für die Lackierung von Automobilen üblichen Mehrschichtlackierung verwendet. Bei dieser üblichen Mehrschichtlackierung werden beispielsweise eine Grundierung, ein Füllerschicht sowie Basis-, Decklack- und Klarlackschichten auf die Automobilkarosserie 15 aufgetragen. Die für die jeweiligen Schichten eingesetzten Überzugsmittel sind dem Fachmann bekannt. Der Auftrag der Schichten auf die Karosserie kann so erfolgen, daß nach Auftrag einer Schicht diese getrocknet und/oder gehärtet wird, bevor die nächste Schicht aufgetragen wird, oder zwei oder mehrere Schichten werden im sogenannten Naß-in-Naß-Verfahren, bei dem diese Schichten 20 gemeinsam getrocknet und/oder gehärtet werden, aufgetragen.

Bei dem bevorzugten Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt also eine für die Automobildecklackierung übliche Mehrschichtlackierung, wobei die Klarlackschicht aus dem erfindungsgemäß eingesetzten Pulverslurry- 25 Klarlack/Sol-Gel-Klarlack gebildet wird.

Bevorzugt wird das Pulverslurry-Klarlack/Sol-Gel-Klarlack-System als Überzug von Basislacken, die vorzugsweise als Bestandteil einer Mehrschichtlackierung, insbesondere in der Automobilindustrie, vorliegen, verwendet. Besonders 30 geeignet als Basislackschicht sind Wasserbasislacke auf Basis eines Polyesters,

Polyurethanharzes und eines Aminoplastharzes. Üblicherweise werden hierbei die Basislacke, ohne zu vernetzen, angetrocknet, wonach die Pulverslurry-Klarlackschicht naß-in-naß aufgetragen wird.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird außerdem bevorzugt für die kontinuierliche Beschichtung von Blechen oder Metallbändern nach dem Coil-Coating-Verfahren verwendet. Hierbei kann das Pulverslurry-Klarlack/Sol-Gel-Klarlack-System direkt auf die Metallocberfläche oder auf eine hierauf befindliche übliche und bekannte Primer-Schicht aufgetragen werden. Nicht zuletzt kommt  
10 das erfindungsgemäße Verfahren auch für die Beschichtung von folienbeschichteten Blechen und Substraten aus Holz oder Glas in Betracht. Demgemäß lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren mit Vorteil nicht nur auf dem Automobilsektor, sondern auch auf den Gebieten der industriellen Lackierung und der Möbellackierung anwenden.

15

Bei Pulverslurry-Lacken handelt es sich um Pulverlacke in Form wässriger Dispersionen. Pulverlacke, also Lacke in Pulverform, sind entwickelt worden, um die heutzutage bei der Beschichtung von Automobilkarosserien vorzugsweise eingesetzten Flüssiglacke, die zahlreiche Umweltprobleme verursachen, zu  
20 ersetzen. Der Einsatz von Pulverlacken erfordert eine andere Applikationstechnologie als der Einsatz von Flüssiglacken. Daher wurden Pulverlacke in Form wässriger Dispersionen entwickelt, die sich mit der Flüssiglacktechnologie verarbeiten lassen.

25 Bei Pulverslurry-Lacken (auch als Pulverlack-Slurry bezeichnet) handelt es sich um Pulverlacke in Form wässriger Dispersionen. Pulverslurry-Klarlacke sind dementsprechend Pulverklarlacke in Form wässriger Dispersionen.

30 Im folgenden sind mit Pulverslurry-Lacken auch immer Pulverslurry-Klarlacke und mit Pulverlacke auch immer Pulverklarlacke gemeint.

Ein Pulverslurry-Lack besteht üblicherweise aus zwei Komponenten, nämlich dem Pulverlack I und einer wässrigen Dispersion II. Die beiden Komponenten können erst auf dem Substrat zusammengebracht werden, z. B. indem der 5 Pulverlack I auf das gegebenenfalls beschichtete Substrat aufgetragen und anschließend die wässrige Dispersion II zugegeben wird, vorzugsweise wird der Pulverslurry-Lack durch Zusammengeben der beiden Komponenten vor dem Auftrag auf das Substrat gebildet.

10 Bei der ersten Komponente des erfindungsgemäß eingesetzten Pulverslurry-Klarlacks handelt es sich um einen Pulverklarlack I. Es können dabei alle dem Fachmann bekannten Pulverlacke eingesetzt werden, die sich zur Ausbildung einer Klarlackschicht eignen.

15 Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn der Pulverklarlack I in einer ersten Variante

20 a) mindestens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von, bezogen auf das Bindemittel, 0,5 bis 40 Gew.-% an einpolymerisierten glycidylgruppenhaltigen Monomeren und

b) als Vernetzungsmittel mindestens eine Polycarbonsäure, insbesondere eine geradkettige Dicarbonsäure, und/oder einen carboxyfunktionellen Polyester sowie gegebenenfalls mindestens ein 25 Tris(alkoxicarbonylamino)triazin und/oder mindestens ein weiteres übliches und bekanntes Vernetzungsmittel

oder alternativ

a) mindestens ein oligomeres oder polymeres epoxidhaltiges Vernetzungsmittel mit einem Gehalt von, bezogen auf das Vernetzungsmittel, 0,5 bis 40 Gew.-% an einpolymerisierten glycidylgruppenhaltigen Monomeren und/oder ein niedermolekulares epoxidhaltiges Vernetzungsmittel sowie gegebenenfalls mindestens ein 5 Tris(alkoxicarbonylamino)triazin und/oder mindestens ein weiteres übliches und bekanntes Vernetzungsmittel und

b) mindestens ein Carboxylgruppen enthaltendes Polymer als Bindemittel 10 enthält, wobei beide Varianten

c) mindestens ein Polyol enthalten können.

15 Die Zusammensetzung des Pulverklarlacks I kann breit variieren und dem jeweiligen Verwendungszweck optimal angepaßt werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn der Pulverklarlack I, bezogen auf den jeweiligen Festkörper, die Bestandteile a), b) und c) in den folgenden Mengen enthält:

20 a) 55 bis 80, besonders bevorzugt 60 bis 78 und insbesondere 62 bis 75 Gew.-%,

b) 14 bis 30, besonders bevorzugt 17 bis 25 und insbesondere 18 bis 23 25 Gew.-% sowie

c) 0 bis 22, besonders bevorzugt 2 bis 22 und insbesondere 4 bis 20 Gew.-%.

Als epoxyfunktionelles Bindemittel a) für den Pulverklarlack I sind beispielsweise epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze geeignet, welche durch Copolymerisation 30 von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine

Epoxidgruppe in Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar sind, wobei mindestens eines der Monomere ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist. Derartige epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind 5 beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 299 420, DE-B-22 14 650, DE-B-27 49 576, US-A-4,091,048 oder US-A-3,781,379 bekannt.

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender Monomere, welche keine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, sind Alkylester der Acryl- und 10 Methacrylsäure, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, sekundär-Butylacrylat, sekundär-Butylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Neopentylacrylat, Neopentylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat; Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, insbesondere 15 Acrylamid und Methacrylsäureamid; vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol, Methylstyrol oder Vinyltoluol; die Nitrile der Acrylsäure und Methacrylsäure; Vinyl- und Vinylidenhalogenide, insbesondere Vinylchlorid oder Vinylidenfluorid; Vinylester, insbesondere Vinylacetat und Vinylpropionat; Vinylether, insbesondere n-Butylvinylether; oder hydroxylgruppenhaltige 20 Monomere, insbesondere Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat oder 4-Hydroxybutylmethacrylat.

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendeter epoxyfunktioneller 25 Monomer sind Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat oder Allylglycidylether.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 2500, vorzugsweise 420 bis 700, ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn (gelpermeationschromatographisch unter 30 Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 2000 bis 20000,

vorzugsweise 3000 bis 10000, und eine Glasübergangstemperatur Tg von 30 bis 80, vorzugsweise 40 bis 70, besonders bevorzugt 40 bis 60 und insbesondere 48 bis 52 °C (gemessen mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC)) auf.

5 Die Herstellung des epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Polymerisationsmethoden.

Der weitere wesentliche Bestandteil des Pulverklarlacks I ist das  
10 Vernetzungsmittel a) oder b).

Bei dem Vernetzungsmittel b) handelt es sich um Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen im Molekül. An ihrer Stelle oder zusätzlich zu ihnen können  
15 auch carboxyfunktionelle Polyester verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-dicarbonsäure verwendet.

Um die Eigenschaften der Pulverlacke I zu modifizieren, können noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzungsmittel b) in untergeordneten Mengen  
20 verwendet werden. Beispiele geeigneter zusätzlicher Vernetzungsmittel dieser Art sind gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige Di- und Polycarbonsäuren sowie die nachstehend als Bindemittel b) im Detail beschriebenen Polymere mit Carboxylgruppen.

25 Neben diesen Carboxylgruppen enthaltenden Vernetzungsmitteln b) können noch weitere Vernetzungsmittel vorhanden sein.

Hierbei handelt es sich vor allem um Tris(alkoxicarbonylamino)triazine und  
deren Derivate. Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine werden in  
30 den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577

beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxi-, Tris(butoxi- und/oder Tris(2-ethylhexoxicarbonylamino)triazine verwendet.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-  
5 Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen  
Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen.

Die Tris(alkoxicarbonylamino)triazine und deren Derivate können auch im  
Gemisch mit weiteren herkömmlichen Vernetzungsmitteln verwendet werden.  
10 Hierfür kommen vor allem blockierte Polyisocyanate oder aminogruppenhaltige  
Vernetzer in Betracht. Ebenso sind Aminoplastharze, beispielsweise  
Melaminharze, verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder  
Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen  
Aminoplastharzen verwendet werden.

15 Erfindungsgemäß können die Pulverklarlacke I in einer zweiten Variante ein  
epoxyfunktionelles Vernetzungsmittel a) und ein Carboxylgruppen enthaltendes  
Bindemittel b) enthalten.

20 Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender Carboxylgruppen  
enthaltender Bindemittel b) sind beispielsweise Polyacrylatharze, welche durch  
Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das  
mindestens eine Säuregruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren  
ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Säuregruppen im Molekül enthält,  
25 hergestellt werden.

Beispiele gut geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender, Carboxylgruppen  
enthaltender Bindemittel b) sind die nachstehend unter der Ziffer 1. sowie den  
Ziffern 1.1 bis 1.4 beschriebenen Polyacrylate und Polymethacrylate mit einem  
30 Gehalt an einpolymerisierter Acrylsäure und/oder Methacrylsäure > 0 Gew.-%.

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender oligomerer und polymerer epoxyfunktioneller Vernetzungsmittel a) sind die vorstehend beschriebenen epoxidgruppenhaltigen Bindemittel a).

5

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender niedermolekularer epoxyfunktioneller Vernetzungsmittel a) sind niedermolekulare, mindestens zwei Glycidylgruppen enthaltende Verbindungen, insbesondere Pentaerythrit-tetraglycidylether oder Triglycidylisocyanurat.

10

Neben den epoxyfunktionellen Vernetzungsmitteln a) können die vorstehend beschriebenen sonstigen Vernetzungsmittel vorhanden sein.

Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel a) und das Carboxylgruppen enthaltende Vernetzungsmittel b) der ersten erfundungsgemäßen Variante bzw. das Carboxylgruppen enthaltende Bindemittel b) und das epoxyfunktionelle Vernetzungsmittel a) der zweiten erfundungsgemäßen Variante werden im allgemeinen in einem solchen Verhältnis eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge der vorliegenden Carboxylgruppen kann in einfacher Weise durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

Erfindungsgemäß enthält das epoxyfunktionelle Bindemittel a) oder das oligomere oder polymere epoxyfunktionelle Vernetzungsmittel a) vinylaromatische Verbindungen wie Styrol einpolymerisiert. Um die Gefahr der Rißbildung bei der Bewitterung zu begrenzen, liegt der Gehalt indes nicht über 35 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel a) oder das Vernetzungsmittel a). Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-% einpolymerisiert.

30

Der Pulverklarlack I kann mindestens ein Polyol c) enthalten.

Als erfindungsgemäß zu verwendende Polyole c) kommen alle niedermolekularen Verbindungen, Oligomere und Polymere in Betracht, welche mindestens zwei, 5 vorzugsweise mindestens drei primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen aufweisen und den festen Zustand des Pulverklarlacks I nicht zerstören.

Beispiele geeigneter Oligomere und Polymere c) sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute 10 Poly(meth)acrylate, Polyester, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, (Meth)Acrylatdiol, Polyharnstoffe oder oligomere Polyole.

Werden diese Oligomere und Polymere als Polyole c) verwendet, enthalten sie 15 vorzugsweise keine Carboxylgruppen.

Diese Oligomere und Polymere sind dem Fachmann bekannt, und zahlreiche geeignete Verbindungen sind am Markt erhältlich.

20 Von diesen Oligomeren und Polymeren c) sind die Polyacrylate, die Polyester und/oder die acrylierten Polyurethane von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

Beispiele für besonders bevorzugte erfindungsgemäß zu verwendende Oligomere 25 und Polymere c) sind

1. Polyacrylate mit einer Hydroxylzahl von 40 bis 240, vorzugsweise 60 bis 210, insbesondere 100 bis 200, einer Säurezahl von 0 bis 35, Glasübergangstemperaturen von -35 bis + 85 °C und zahlenmittleren 30 Molekulargewichten  $M_n$  von 1500 bis 300.000.

Die Glasübergangstemperatur der Polyacrylate wird bekanntermaßen durch Art und Menge der eingesetzten Monomere bestimmt. Die Auswahl der Monomeren kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden 5 Formel (A) getroffen werden, nach welcher die Glasübergangstemperaturen näherungsweise berechnet werden können.

$$\frac{1}{Tg} = \frac{n}{W_n / Tg_n}; \quad \sum_n W_n = 1 \quad (A)$$

10  $n = 1$

Tg = Glasübergangstemperatur des Polyacrylatharzes  
 W<sub>n</sub> = Gewichtsanteil des n-ten Monomers  
 Tg<sub>n</sub> = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-  
 15 ten Monomer  
 x = Anzahl der verschiedenen Monomeren

Maßnahmen zur Steuerung des Molekulargewichts (z. B. Auswahl 20 entsprechender Polymerisationinitiatoren, Verwendung von Kettenübertragungsmitteln oder spezieller Verfahren der Polymerisation usw.) gehören zum Fachwissen und müssen hier nicht näher erläutert werden.

25 1.1 Besonders bevorzugte Polyacrylate sind herstellbar indem (a1) 10 bis 92, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, eines Alkyl- oder Cycloalkylmethacrylats mit 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 13 Kohlenstoffatomen im Alkyl- oder Cycloalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren, (a2) 8 bis 60, vorzugsweise 12,5 bis 50,0 Gew.-%, eines Hydroxyalkylacrylats oder 30 eines Hydroxyalkylmethacrylats mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren, (a3) 0 bis 5,

vorzugsweise 0,7 bis 3 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen aus diesen Monomeren und (a4) 0 bis 50, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, von von (a1), (a2) und (a3) verschiedenen, mit (a1), (a2) und (a3) copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren oder 5 Mischungen aus solchen Monomeren zu Polyacrylaten der vorstehend angegebenen Spezifikation polymerisiert werden.

10 Beispiele geeigneter (a1)-Komponenten sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl- oder 2-Ethylhexylacrylat oder -methacrylat sowie Cyclohexyl-, tert.-Butylcyclohexyl- oder Isobornylacrylat oder -methacrylat.

15 Beispiele geeigneter (a2)-Komponenten sind Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutyl- oder Hydroxymethylcyclohexylacrylat oder -methacrylat oder Addukte von (Meth)Acrylsäure und Epoxiden wie Versatricsäure<sup>R</sup>-glycidylester.

20 Beispiele geeigneter (a4)-Komponenten sind Vinylaromaten wie Styrol, Vinyltoluol, alpha- Methylstyrol, alpha-Ethylstyrol, kernsubstituierte Diethylstyrole, Isopropylstyrol, Butylstyrol und Methoxystyrole; 25 Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether oder Isobutylvinylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; oder Allylether wie Trimethylolpropanmono-, -di- oder -triallylether oder ethoxilierter oder propoxilierter Allylalkohol.

1.2 Weitere Beispiele besonders bevorzugter Polyacrylate werden in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 767 185 und den amerikanischen Patentschriften US-A- 5 480 493, 5 475 073 oder 5 534 598 beschrieben.

1.3 Weitere Beispiele besonders bevorzugter Polyacrylate werden unter der Marke Joncryl<sup>R</sup> vertrieben, wie etwa Joncryl<sup>R</sup> SCX 912 und 922,5.

1.4 Weitere Beispiele für besonders bevorzugte Polyacrylate sind solche, welche erhältlich sind, indem (a1) 10 bis 51 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 41 Gew.-%, 4-Hydroxy-n-butylacrylat oder -methacrylat oder eine Mischung hiervon, insbesondere aber 4-Hydroxy-n-butylacrylat, (a2) 0 bis 36 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, eines von (a1) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder der Methacrylsäure oder eines Gemisches hiervon, (a3) 28 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, eines von (a1) und (a2) verschiedenen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Methacrylsäure mit mindestens vier Kohlenstoffatomen im Alkoholrest oder eines Gemisches solcher Monomeren, (a4) 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus solchen Säuren und (a5) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, eines von (a1), (a3) und (a4) verschiedenen ungesättigten Monomeren oder einer Mischung aus solchen Monomeren zu einem Polyacrylat mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 200, vorzugsweise von 100 bis 160, einer Säurezahl von 0 bis 35 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 1500 bis 10000 polymerisiert werden, wobei die Zusammensetzung der Komponente (a3) so gewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation dieser Komponente (a3) ein Polymethacrylat einer Glasübergangstemperatur von + 10 bis + 100 °C, vorzugsweise von + 20 bis + 60 °C, erhalten wird.

Beispiele geeigneter Komponenten (a2) sind Hydroxyalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure wie Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat, wobei die Wahl so zu treffen ist, daß bei alleiniger Polymerisation dieser Komponente (a2) ein Polyacrylat

einer Glasübergangstemperatur von 0 bis + 80 °C, vorzugsweise von + 20 bis + 60 °C erhalten wird.

5 Beispiele geeigneter Komponenten (a3) sind aliphatische Ester der Methacrylsäure mit vier bis 20 Kohlenstoffatomen in Alkoholrest wie n-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylmethacrylat; oder cycloaliphatische Ester der Methacrylsäure wegen Cyclohexylmethacrylat.

10 Beispiele geeigneter Komponenten (a4) sind Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

15 Beispiele geeigneter Komponenten (a5) sind vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, alpha-Alkylstyrol oder Vinyltoluol; Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure wie Methacrylamid und Acrylamid; Nitrile der Acrylsäure und Methacrylsäure; Vinylether oder Vinylester, wobei die Zusammensetzung dieser Komponente (a5) vorzugsweise so zutreffend ist, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponenten (a5) ein Polyacrylat mit einer Glasübergangstemperatur von + 70 bis + 120 °C, 20 insbesondere von + 80 bis + 100 °C resultiert.

1.5 Die Herstellung dieser Polyacrylate ist allgemein bekannt und wird beispielsweise in dem Standardwerk Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24 bis 255, 1961, beschrieben.

2. Polyesterharze, welche herstellbar sind, indem (a1) mindestens eine cycloaliphatische oder aliphatische Polycarbonsäure, (a2) mindestens ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Polyol mit mehr als zwei 30 Hydroxylgruppen im Molekül, (a3) mindestens ein aliphatisches oder

5 cycloaliphatisches Diol und (a4) mindestens eine aliphatische, lineare oder verzweigte gesättigte Monocarbonsäure in einem molaren Verhältnis von (a1) : (a2) : (a3) : (a4) = 1,0 : 0,2 bis 1,3 : 0,0 bis 1,1 : 0,0 bis 1,4, vorzugsweise 1,0 : 0,5 bis 1,2 : 0,0 bis 0,6 : 0,2 bis 0,9 zu einem Polyester oder Alkydharz umgesetzt werden.

10 Beispiele geeigneter Komponenten (a1) sind Hexahydrophthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder Sebacinsäure.

15 Beispiele geeigneter Komponenten (a2) sind Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Triethylolethan und Glycerin.

20 Beispiele geeigneter Komponenten (a3) sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, 2-Methyl-2-propylpropandiol-1,3, 2-Methyl-2-butylpropandiol-1,3, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5, 2,2,5-Trimethylhexandiol-1,6, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester oder Dimethylolcyclohexan.

25 Beispiele geeigneter Komponenten (a4) sind 2-Ethylenhexansäure, Laurinsäure, Isooctansäure, Isononansäure oder Monocarbonsäuremischungen, welche aus Kokosfett oder Palmkernfett gewonnen werden.

30 Die Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Polyester und Alkydharze ist allgemein bekannt und wird beispielsweise in dem Standardwerk Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Band 14, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1963, Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105, sowie in den Büchern: „Résines

Alkydes-Polyesters“ von J. Bourry, Paris, Verlag Dunod, 1952, „Alkyd Resins“ von C. R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961, sowie „Alkyd Resin Technology“ von T. C. Patton, Interscience Publishers, 1962, beschrieben.

5

3. Polyurethane, wie sie in den Patentschriften EP-A-0 708 788, DE-A-44 01 544 oder DE-A-195 34 361 beschrieben werden.

Weitere Beispiele für geeignete Oligomere c) sind oligomere Polyole, welche aus 10 oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7- Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der 15 Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C<sub>5</sub>-Schnitt); Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 600 bis 1100 20 auf;

Beispiele geeigneter niedermolekularer Verbindungen c) sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, insbesondere Diethyloctandiole, sowie 25 Cyclohexandimethanol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Neopentylglykol, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit.

Von den vorstehend beschriebenen Polyolen c) sind die carboxylgruppenfreien Polyacrylate und Polymethacrylate, welche vorstehend unter der Ziffer 1.1

beschrieben werden, von ganz besonderem Vorteil und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

Die Pulverklarlacke I können einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die 5 Aushärtung der Epoxidharze enthalten. Beispiele geeigneter Katalysatoren sind Phosphonium- und Tetraalkylammoniumsalze organischer und anorganischer Säuren, Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht 10 der Epoxidgruppen enthaltenden Komponente a) oder b) sowie der Carboxylgruppen enthaltenden Komponente b) oder a), verwendet.

Beispiele geeigneter Phosphoniumsalze sind Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, 15 Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetrabutylphosphoniumbromid oder Tetrabutylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex. Diese und andere geeignete Phosphonium-Katalysatoren werden beispielsweise in den Patentschriften US-A-3,477,990 oder der US-A-3,341,580 beschrieben.

20 Beispiele geeigneter Tetraalkylammoniumsalze sind Cetyltrimethylammonium- und Dicetyltrimethylammoniumbromid.

Beispiele geeigneter Imidazol-Katalysatoren sind 2-Styrylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol oder 2-Butylimidazol. Diese und weitere 25 geeignete Imidazol-Katalysatoren werden in dem belgischen Patent Nr. 756 693 beschrieben.

Der Pulverklarlack I kann des weiteren Entgasungsmittel wie Benzoin, Verlaufsmittel auf der Basis von Polyacrylaten, Polysiloxanen oder 30 Fluorverbindungen, UV-Absorber wie Triazine und Benztriazole, Radikalfänger

wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivate, und/oder Antioxidantien wie Hydrazine, Phosphorverbindungen als Reduktionsmittel und 2,6-Di-tert-butylphenol-Derivate als Radikalfänger sowie weitere geeignete Hilfsstoffe und Additive enthalten.

5

Die Pulverklarlack-Slurry enthält, bezogen auf ihre Gesamtmenge, die Komponente I in einer Menge von 5 bis 80, vorzugsweise 10 bis 70, besonders bevorzugt 15 bis 60 und insbesondere 20 bis 50 Gew.-%.

10 Die Komponente II besteht im wesentlichen aus Wasser; vorteilhafterweise ist sie indes selbst eine Dispersion, welche

IIa) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und ein Dispergiermittel sowie gegebenenfalls

15

IIb) Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, geringe Mengen an Lösemitteln, Verlaufsmittel, Biozide, Vernetzungsmittel und/oder Wasserrückhaltemittel

20

enthält.

Erfnungsgemäß enthält die Komponente II, bezogen auf ihre Gesamtmenge,

25 0,01 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15, besonders bevorzugt 2 bis 10 und insbesondere 5 bis 9 Gew.-% der Komponente IIa) sowie

0,001 bis 20, vorzugsweise 0,01 bis 15, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 und insbesondere 1 bis 9 Gew.-% der Komponente IIb).

30

Die geeigneten nicht-ionischen Assoziativ-Verdicker weisen die folgenden Strukturmerkmale auf:

IIaa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit  
5 sicherstellt und

IIab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wässrigen Medium befähigt sind.

10 Beispiele geeigneter hydrophober Gruppen IIab) sind langkettige Alkylreste wie Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste oder Alkylarylreste wie Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste.

15 Beispiele geeigneter hydrophiler Gerüste IIaa)sind Polyacrylate, Celluloseether oder, insbesondere, Polyurethane, welche die hydrophilen Gruppen als Polymerbausteine enthalten. Hierbei sind als hydrophile Gerüste Polyurethane besonders bevorzugt, welche Polyetherketten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid, als Bausteine enthalten.

20 Als Dispergiermittel IIa) werden bevorzugt Polyurethanharze eingesetzt.

Die bevorzugt eingesetzten Polyurethanharze IIa) bestehen vorzugsweise aus

1. wenigstens einer organischen Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
- 25 2. einem monofunktionalen Ether und
3. einem Polyisocyanat.

Die organische Komponente der Polyurethanzusammensetzung IIa) umfaßt ein Polyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon. Gegebenenfalls kann ein trifunktionales Hydroxylgruppen enthaltendes Monomer mit verwendet werden.

5

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polyurethan IIa)

1. wenigstens eine organische Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,

10

2. einen nicht-ionischen Stabilisator, der hergestellt wird durch Reaktion

- i. eines monofunktionalen Polyethers mit einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente zur Erzeugung eines Isocyanatzwischenproduktes und
- ii. einer Komponente mit wenigstens einer aktiven Amin- und wenigstens zwei aktiven Hydroxylgruppen und

3. wenigstens einer Polyisocyanate enthaltenden Komponente.

20

Die organische Komponente umfaßt vorzugsweise ein Polyetherpolyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon.

Die Polyesterkomponente kann hergestellt werden durch Reaktion wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einer Alkoholkomponente, wobei der Alkohol wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthält. Die Carbonsäurekomponente enthält zwei oder mehr Carboxylgruppen.

Zusätzlich zu den Carbonsäuren kann das Polyesterharz auch ein oder mehrere niedermolekulare Diole oder Triole enthalten. Einsetzbar ist grundsätzlich jedes Polyol.

5 Die eingesetzten Polyesterharze oder Gemische der Polyesterharze enthalten vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen. Dies wird bewirkt durch Zusatz eines Überschusses an Polyolen.

10 Zur Synthese der Polyester können sowohl Monocarbonsäuren als auch Monoalkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Monocarbonsäuren und/oder Monoalkohole jedoch in einer sehr geringen Gewichtsmenge in dem Polyesterharz enthalten.

15 Die vorzugsweise eingesetzten Polyesterdiolkomponenten umfassen zwischen 20 und 80 Gew.-% des Polyurethanharzes IIa). Vorzugsweise liegen die Mengen zwischen 50 und 70 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt werden 55 bis 65 Gew.-%.

20 Zur Herstellung des Polyurethans IIa) werden Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 eingesetzt. Bevorzugt werden Molekulargewichte zwischen 1000 und 3500.

25 Zusätzlich zu den Polyesterdiolen können die Polyurethanharze IIa) weitere organische Komponenten mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Diole und Triole, Thiole und/oder Amine oder Gemische dieser Stoffe. Die Komponenten, die zur Synthese der Polyesterkomponente eingesetzt werden, können auch als separate Komponenten hier zum Einsatz kommen. D.h., als zusätzliche organische Komponente in dem Polyurethan IIa) kommen auch Di- oder Trialkohole, wie 30 z.B. Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol in Betracht.

Das Molekulargewicht der eingesetzten Diole und/oder Triole in dem Polyurethanharz IIa) liegt zwischen 0 und 20 Gew.-%. Bevorzugt werden 1 bis 6 Gew.-%.

5

Das Polyurethanharz IIa) enthält ferner Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate. Die Isocyanate liegen zwischen 5 und 40 Gew.-% bezogen auf die Polyurethanmasse. Besonders bevorzugt werden 10 bis 30 Gew.-% und ganz besonders 10 bis 20 Gew.-%. Zur Herstellung des Polyurethans IIa) wird schließlich ein monofunktioneller Polyether eingesetzt.

10 In einer zweiten Variante wird ein nicht-ionisches Dispergiermittel IIa) hergestellt, indem vorzugsweise ein monofunktionaler Polyether mit einem Diisocyanat zur Reaktion gebracht wird. Das entstandene Reaktionsprodukt wird 15 sodann mit einer Komponente umgesetzt, die wenigstens eine aktive Amingruppe und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

In einer besonderen Ausführungsform umfaßt das Polyurethan IIa) ein Reaktionsprodukt aus

20

1. einem Polyesterpolyol, welches seinerseits ein Reaktionsprodukt aus einer Carbonsäure mit wenigstens zwei Carboxylgruppen und einer Komponente mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
- 25 2. wenigstens einer niedermolekularen Komponente mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
3. wenigstens einer polyisocyanathaltigen Komponente,

4. einem nicht-ionischen Stabilisator, hergestellt durch Reaktion eines monofunktionalen Ethers mit einem Polyisocyanat und anschließender Umsetzung des erhaltenen Reaktionsprodukts mit einer Komponente, die wenigstens eine aktive Amin- und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

In einer vierten Variante umfaßt das Polyurethan ein Reaktionsprodukt aus

1. einem Polyesterpolyol,
- 10 2. wenigstens einem niedermolekularen Diol oder Triol,
3. einem Polyisocyanat,
- 15 4. einem Trihydroxygruppen enthaltenden Monomer und
5. einem monofunktionalen Hydroxygruppen enthaltenden Polyether.

Die Polyester werden synthetisiert mit den oben beschriebenen 20 Carbonsäurekomponenten und einem Überschuß an Polyolen. Der Überschuß an Polyolen wird so gewählt, daß vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen entstehen. Die Polyole haben vorzugsweise eine Hydroxylfunktionalität von wenigstens zwei.

25 Das Polyesterharz besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren Polyolen, vorzugsweise aus einem Diol. Vorzugsweise eingesetzte Diole sind Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol und Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol oder andere Glykole, wie Bisphenol-A, Cyclohexandimethanol, Caprolactondiol, hydroxyalkyliertes Bisphenol und 30 ähnliche Verbindungen.

Die erfindungsgemäß vorzugsweise eingesetzten niedermolekularen Diole sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu zählen aliphatische Diole, vorzugsweise Alkylenpolyole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür 5 sind 1,4-Butandiol, cycloaliphatische Diole, wie 1,2-Cyclohexandiol und Cyclohexandimethanol.

Als organische Polyisocyanate kommen erfindungsgemäß vorzugsweise solche in Betracht, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen umfassen. Insbesondere werden 10 die Diisocyanate bevorzugt, z.B. p-Phenylendiisocyanat, Biphenyl-4,4'-diisocyanat, Toluoldiisocyanate (TDI), 3,3'-Dimethyl-4,4'-Biphenylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat, Methylen-bis-(phenylisocyanate), 1,5-Naphthalindiisocyanat, Bis(isocyanatoethylfumarat), 15 Isophorondiisocyanat (IPDI) und Methylen-bis-(4-cyclohexylisocyanat).

Neben den genannten Diisocyanaten werden auch andere multifunktionale Isocyanate verwendet. Beispiele sind 1,2,4 Benzoltriisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat.

20 Besonders bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen Diisocyanaten, z.B. 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,4-Butylendiisocyanat, Methylen-bis-(4-cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat und 2,4-Toluoldiisocyanat.

25 Längerkettige Polyurethanharze IIa) können erhalten werden durch Kettenverlängerung mit diol- und/oder triolgruppenenthaltenden Komponenten. Besonders bevorzugt werden Kettenverlängerungsmittel mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, z.B. Diolen, Thiolen, Diaminen, Alkanolaminen, Aminoalkylmercaptanen oder Hydroxyalkylmercaptanen oder Gemischen dieser 30 Stoffe.

Beispiele für als Kettenverlängerungsmittel eingesetzte Diole sind 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethanol und 1,4-Butandiol. Ein besonders bevorzugtes Diol ist Neopentylglykol.

5

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyether sind vorzugsweise mono- oder difunktionelle Polyether. Zu den monofunktionellen zählen beispielsweise solche, hergestellt werden durch Polymerisation von Ethylenoxiden, Propylenoxiden oder Gemischen hiervon.

10

Das beschriebene Polyurethan IIa) kann mit herkömmlichen Vernetzern vermischt werden. Hierzu zählen vorzugsweise Aminoplastharze, z.B. Melamin. Ebenso können Kondensationsprodukte anderer Amine und Amide eingesetzt werden, z.B. Aldehydkondensate von Triazinen, Diazinen, Triazolen, Guanidinen,

15 Guanaminen oder alkyl-und arylsubstituierte Derivate solcher Komponenten. Eine Beispiele solcher Komponenten sind N,N'-Dimethylharnstoff, Dicyandiamid, 2-Chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 6-Methyl-2,4-diamino-1,3,5-triazin, 3,5-Diamino-triazol, Triaminopyrimidin, 2-Mercapto-4,6-diaminopyrimidin, 2,4,6-Triethylamino-1,3,5-triazin und ähnliche Stoffe.

20

Als Aldehyd kommen vorzugsweise Formaldehyd in Betracht. Ebenso können Acetaldehyde, Crotonaldehyde, Acrolein, Benzaldehyde, Furfural zum Einsatz kommen.

25

Die Amin-Aldehydkondensationsprodukte können Methanol oder ähnliche Alkoholgruppen enthalten. Beispiele für einsetzbare Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Benzylalkohol und aromatische Alkohole, cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, Monoether oder Glykole sowie substituierte Alkohole, z.B. 3-Chloropropanol.

30

Neben den genannten Isocyanaten können auch blockierte Polyisocyanate als Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise organische Polyisocyanate wie Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und 2,3-Butylen-diisocyanat. Ebenso sind einsetzbare 5 Cycloalkankomponenten wie 1,3-Cyclopantan-, 1,4-Cyclohexan- und 1,2-Cyclohexandiisocyanate. Ferner sind aromatische Komponenten wie Phenylen-, p-Phenylen-, 4,4'-Diphenyl-, 1,5-Naphthalen- und 1,4-Naphthalendiisocyanate verwendbar. Darüber hinaus kommen aliphatisch-aromatische Komponenten wie 10 4,4'-Diphenylenmethan, 2,4- oder 2,6- Toluylen- oder Gemische hiervon, 4,4'-Toluidin- und 1,4 Xylylendiisocyanate in Betracht. Weitere Beispiele sind kernsubstituierte aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenyletherdiisocyanat und Chlordiphenylen-diisocyanate. Einsetzbare Triisocyanate sind Triphenylmethan-4,4', 4''-triisocyanat, 1,3,5-Triisocyanatobenzol und 2,4,6-Triisocyanatotoluol. Verwendbare Tetraisocyanate sind schließlich 15 4,4'-Diphenyl-dimethylmethan - 2,2', 5,5'-tetraisocyanat.

Als Blockierungsmittel können aliphatische, cycloaliphatische aromatische Alkylmonoalkohole eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, 3,3,5-20 Trimethylhexanol-, Decyl- und Lauryl-Alkohol. Als phenolische Komponenten sind z.B. Phenole oder substituierte Phenole verwendbar. Beispiele hierfür sind Kresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorphenol, Ethylphenol, 1-Butylphenol und 2,5-Di-t-butyl-4-hydroxytoluol.

25 Weitere geeignete Blockierungsmittel sind tertiäre Hydroxylamine, z.B. Diethylethanolamin und Oxime, wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden außerdem besonders bevorzugt die 30 Pulverklarlack-Slurries der nicht vorveröffentlichten deutschen Anmeldung 198

14 471.7 verwendet; sie werden hiermit ausdrücklich in das erfindungsgemäße Verfahren einbezogen.

Die Herstellung der festen Pulverlacke I erfolgt nach den bekannten Methoden  
5 (vgl. z. B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders, Schneckenkneters u.ä. Nach Herstellung der Pulverlacke werden diese durch Vermahlen und gegebenenfalls durch Schichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

10

Aus dem Pulverlack I als erster Komponente und der wässrigen Dispersion II als zweiter Komponente kann schließlich durch Naßvermahlung oder durch Einröhren von trocken vermahlenem Pulverlack I in die wässrige Dispersion II der wässrige Pulverslurry-Klarlack oder die Pulverklarlackdispersion erhalten werden.

15 Die Naßvermahlung wird bevorzugt.

Nach der Dispergierung der Komponente I in der Komponente II wird gegebenenfalls vermahlen, der pH-Wert auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt und filtriert.

20

Die mittlere Korngröße liegt beispielsweise zwischen 1 und 25 µm, vorzugsweise unter 20 µm, besonders bevorzugt zwischen 3 und 10 µm.

Der Dispersion II können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen  
25 des trockenen Pulverlacks I in Wasser, das gegebenenfalls schon Bestandteile der wässrigen Dispersion enthält, ein Entschäumergemisch, ein Ammonium- und/oder Alkalisalz, ein Dispergiermittel IIa) auf der Basis von Polyurethanen, ein carboxyfunktionelles Dispergiermittel, Netzmittel und/oder ein Verdickergemisch sowie die anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden  
30 Entschäumer, Dispergier-, Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser

dispergiert. Dann werden kleine Portionen des Pulverklarlackes I eingerührt. Anschließend werden noch einmal Entschäumer, Dispergier-, Netz- und/oder Verdickungsmittel eindispersiert. Abschließend wird nochmals in kleinen Portionen Pulverklarlack I eingerührt.

5

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, so daß eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.

10

Der Pulverslurry-Klarlack läßt sich auf das gegebenenfalls beschichtete Substrat mit den aus der Flüssiglacktechnologie bekannten Methoden (z. B. Spritzen, Walzen, Sprühen oder Tauchen) auftragen. Insbesondere wird er mittels Spritzverfahren aufgetragen.

15

Üblicherweise werden für Beschichtungen Überzugsmittel auf Basis von organischen Polymeren verwendet. Dabei versteht man unter organischen Polymeren solche, die im wesentlichen aus Kohlenstoffatome enthaltenden Monomeren gebildet werden, wobei die Kohlenstoffatome in die entstehende 20 Polymerkette eingebaut sind. Auch der Pulverslurry-Klarlack ist in diesem Sinne ein Überzugsmittel auf Basis organischer Polymere.

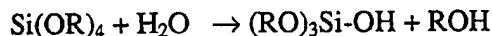
Im Vergleich dazu handelt es sich bei den sogenannten Sol-Gel-Klarlacken, welche für das erfindungsgemäße Verfahren wesentlich sind, um siloxanhaltige 25 Lackformulierungen, die durch Umsetzung von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen mit Wasser oder Wasser abspaltende Mitteln hergestellt werden können und die zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften organische Bestandteile enthalten. Eine allgemeine Beschreibung von solchen Systemen findet sich beispielsweise in dem Artikel von Bruce M. Novak, „Hybrid 30 Nanocomposite Materials-Between Inorganic Glasses and Organic Polymers“, in

Advanced Materials, 1993, 5, Nr.6, S. 422-433, oder in dem Vortrag von R. Kasemann, H. Schmidt, 15. International Conference, International Centre for Coatings Technology, Paper 7, „Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic Sol-Gel Nanocomposites“, 1993.

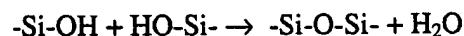
5

Die Basisreaktionen finden in einem Sol-Gel-Prozeß statt, bei dem Tetraorthosilikate gegebenenfalls in Gegenwart eines Co-Lösemittels hydrolysiert und kondensiert werden:

10 Hydrolyse



Kondensation

15  $-\text{Si-OH} + \text{RO-Si-} \rightarrow -\text{Si-O-Si-} + \text{ROH}$ 

wobei R eine Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl sein kann. Häufig werden Tetramethylorthosilikat (TMOS) oder Tetraethylorthosilikat (TEOS) eingesetzt. Zur Katalyse der Reaktionen werden Säuren, Basen oder Fluoridionen eingesetzt.

20

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Sol-Gel-Klarlacken handelt es sich um siloxanhaltige Strukturen, die mit organischen Bestandteilen modifiziert sind (Ormocer = Organically Modified Ceramic).

25

Durch gezielte Hydrolyse und Kondensation von Kieselsäureestern und gegebenenfalls von Metallalkoholaten werden Grundmaterialien für Beschichtungen hergestellt. Spezielle Eigenschaften erhalten die Systeme durch Einbau organisch modifizierter Kieselsäurederivate in das silicatische Netzwerk. Sie erlauben den Aufbau eines organischen Polymernetzwerks zusätzlich zum

anorganischen Grundgerüst, wenn polymerisierbare organische Reste (z. B. Olefine, Epoxide) eingesetzt werden.

Die Modifizierung kann z. B. dadurch erfolgen, daß während der Hydrolyse und  
5 Kondensation der Ausgangsprodukte oder im Sol ein fertiges organisches  
Polymer anwesend ist (Typ I).

Enthält das anwesende Polymer funktionelle Gruppen, wie beispielsweise  
Trialkoxisilyleinheiten,  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_3$ , die mit der anorganischen Phase reagieren  
10 können, erhält man ein Material, das kovalente Bindungen zwischen der  
anorganischen und der organischen Phase enthält (Typ II).

Desweiteren werden die organisch modifizierten Sol-Gel-Systeme durch  
gleichzeitige Polymerisation der anorganischen und organischen Phase erhalten  
15 (Typ III).

Auch bei diesen Typen können durch geeignete funktionelle Gruppen chemische  
Bindungen zwischen der anorganischen und der organischen Phase erhalten  
werden (Typ IV).

20 Es können aber auch Sol-Gel-Klarlacke eingesetzt werden, die durch Einbau von  
organisch modifizierten Kieselsäurederivaten in das silicatische Netzwerk  
erhalten werden, ohne daß polymerisierbare organische Reste zugegeben werden.

25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Sol-Gel-Klarlacke können beispielsweise  
durch kontrollierte Hydrolyse und Kondensation von organisch modifiziertem  
hydrolysierbarem Silan erhalten werden. Dies kann gegebenenfalls in  
Anwesenheit von organischen Monomeren, Lösemitteln, organisch modifizierten  
hydrolysierbaren Metallalkoxiden sowie Metalloxiden in Form von Nanopartikeln  
30 durchgeführt werden.

Bei dem hydrolysierbaren Silan handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Formel (B),

5

 $\text{SiR}_4$  (B)

worin die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus hydrolysierbaren Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbaren Gruppen.

10 Die nicht hydrolysierbaren Gruppen R in der allgemeinen Formel (B) werden vorzugsweise ausgewählt aus Alkyl, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl, Alkenyl, insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl, Alkinyl, insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen wie Acetylenyl und Propargyl und Aryl, insbesondere mit 6 bis 15 10 C-Atomen, wie z.B. Phenyl und Naphthyl. Als nicht hydrolysierbare Gruppen R werden bevorzugt Alkylgruppen eingesetzt.

Beispiele für hydrolysierbare Gruppen R in der vorstehend genannten Formel (B) sind Alkoxy, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methoxi, Ethoxi, n-20 Propoxi, i-Propoxi und Butoxi, Aryloxi, insbesondere mit 6 bis 10 C-Atomen, z.B. Phenoxy, Acyloxi, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen wie z.B. Acetoxi und Propionyloxi und Alkylcarbonyl wie z.B. Acetyl.

Neben den oben genannten bevorzugten hydrolysierbaren Gruppen R können als 25 weitere, ebenfalls geeignete Gruppen erwähnt werden: Wasserstoff und Alkoxireste mit 5 bis 20, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und alkoxisubstituierte Alkoxigruppen, wie z.B. beta-Methoxi-ethoxi. Besonders bevorzugte hydrolysierbare Gruppen R sind solche, die keinen Substituenten tragen und zu Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z.B.

niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol, i-Butanol, sec-Butanol und tert-Butanol führen.

Wenigstens eine Gruppe R der Formel (B) muß eine hydrolysierbare Gruppe sein,  
5 Verbindungen der Formel (B) mit drei oder vier hydrolysierbaren Gruppen R sind  
besonders bevorzugt.

Weiterhin enthalten die hydrolysierbaren Silane bevorzugt eine nicht  
hydrolysierbare Gruppe R, die eine funktionelle Gruppe enthält. Bei diesen  
10 funktionellen Gruppen kann es sich beispielsweise um Epoxidgruppen,  
Aminogruppen, olefinisch ungesättigte Gruppen wie Vinyl- oder  
(Meth)acrylgruppen, Mercaptogruppen, Isocyanatgruppen und/oder deren Um-  
setzungsprodukte mit weiteren reaktiven Verbindungen handeln.

15 Beispiele für gut geeignete erfindungsgemäß zu verwendende hydrolysierbare  
Silane sind

Methyltriethoxsilan,      Methyltrimethoxsilan,      Tetramethylorthosilikat,  
Tetraethylorthosilikat,      3-Glycidyloxipropyltrimethoxysilan      oder      3-  
Aminopropyltriethoxsilan.

20

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (B) können ganz oder teilweise in  
Form von Vorkondensaten eingesetzt werden, d.h. Verbindungen, die durch  
teilweise Hydrolyse der Verbindungen der Formel (B), entweder allein oder im  
Gemisch mit anderen hydrolysierbaren Verbindungen entstanden sind.

25

Als verwendbare organische Monomere kommen alle dem Fachmann bekannten  
Monomeren zur Bildung von Polymeren in Betracht.

Beispiele geeigneter Monomere sind die vorstehend beschriebenen Monomeren,  
30 welche der Herstellung von Polyacrylaten, Polyester oder Polyurethanen dienen,

und die nachstehend beschriebenen Monomeren, welche der Herstellung der Acrylatcopolymersate (A1) dienen.

Sind in der Mischung auch organische Monomere enthalten, wird die Hydrolyse

5 und Kondensation der hydrolysierbaren Silane (B) bevorzugt so durchgeführt, daß sich aus den organischen Monomeren die entsprechenden Polymere bilden. Hierfür können die üblichen und bekannten Initiatoren, z. B. die nachstehend beschriebenen, eingesetzt werden (Typ III).

10 Vorzugsweise wird die Hydrolyse und Kondensation der hydrolysierbaren Silane (B) bzw. die Modifizierung des Sol-Gel-Klarlacks in der Gegenwart eines fertigen organischen Polymeren durchgeführt (Typ I).

Vorzugsweise wird dieses in organischen Lösemitteln gelöst verwendet.

15 Besonders bevorzugt werden Acrylatcopolymersate (A1) verwendet, welche durch die Copolymerisation der nachstehend genannten Monomeren (a11) und (a13) sowie gegebenenfalls weiterer Monomerer (a12), (a14), (a51) und/oder (a16) hergestellt wird, wobei (a11) und (a13) sowie gegebenenfalls (a12), (a14), (a15) und (a16) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Acrylatcopolymersat(A1) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und das gewünschte Molekulargewicht aufweist. Vorzugsweise weisen die Acrylatcopolymersate (A1) eine Hydroxylzahl von 0 bis 240, besonders bevorzugt 0 bis 200 und insbesondere 0 bis 150, eine Säurezahl von 5 bis 100, 20 besonders bevorzugt 10 bis 60 und insbesondere 20 bis 40, Glasübergangstemperaturen von -35 bis +85°C und zahlenmittlere 25 Molekulargewichte Mn von 1.500 bis 300.000 auf.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann als 30 Monomer (a11) jeder mit (a12), (a13), (a14), (a15) und (a16) copolymerisierbare

(Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-,  
5 Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte  
10 hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate; verwendet werden. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -  
15 1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

20

Als Monomere (a12) können mit (a11), (a12), (a13), (a14), (a15) und (a16) copolymerisierbare und von (a15) verschiedene, ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure,  
25 Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen  
30 die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-

, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether; verwendet werden. Hinsichtlich dieser höherfunktionellen Monomeren (a12) gilt das für die höherfunktionellen Monomeren (a11) Gesagte sinngemäß. Der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether beträgt üblicherweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a11) bis (a16). Daneben ist es aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, Trimethylolpropanmonoallylether zum fertigen Polyacrylatharz zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole, wie insbesondere Trimethylolpropanmonoallylether, können als alleinige hydroxylgruppenhaltige Monomere, insbesondere aber anteilmäßig in Kombination mit anderen der genannten hydroxylgruppenhaltigen Monomeren, eingesetzt werden.

Als Monomer (a13) kann jedes mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende, mit (a11), (a12), (a14), (a15) und (a16) copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (a13) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch

ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (a13) verwendet werden. Als Komponente (a13) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester  
5 in Betracht.

Als Monomere (a14) können ein oder mehrere Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül eingesetzt werden. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfaktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimmer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren lässt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.  
10  
15  
20  
25  
30

Als Monomer (a15) wird das Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül eingesetzt. Glycidylester stark verzweigter Monocarbonsäuren sind unter dem Handelsnamen "Cardura" erhältlich. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher,

während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a15) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versaticsäure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen "Cardura E10" im Handel erhältlich.

5

Als Monomere (a16) können alle mit (a11), (a12), (a13), (a14) und (a15) copolymerisierbaren, von (a11), (a12), (a13) und (a14) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (a16) kommen

10

- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;

15

- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;

20

- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;

25

- vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, und/oder Vinyltoluol;
- Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;

Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder

5 Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im 10 Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den 15 Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxsilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit 20 Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure;

in Betracht.

Vorzugsweise werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol, 25 eingesetzt.

Die Art und Menge der Komponenten (a11) bis (a16) wird so ausgewählt, daß das Acrylatcopolymerisat (A1) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und Glasübergangstemperatur aufweist. Besonders bevorzugt eingesetzte 30 Acrylatcopolymerate (A1) werden erhalten durch Polymerisation von

(a11) 20 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, der Komponente (a11),

(a12) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-%, der Komponente (a12),

5 (a13) 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, der Komponente (a13),

(a14) 0 bis 25 Gew.-% der Komponente (a14),

10 (a5) 0 bis 25 Gew.-% der Komponente (a15) und

(a16) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, der Komponente (a16),

15 wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a11) bis (a16) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

20 Die Herstellung der erfundungsgemäß eingesetzten Acrylatcopolymersäte (A1) erfolgt in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch, welches vorzugsweise frei ist von aromatischen Lösungsmitteln, und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiatoren. Als Polymerisationsinitiatoren werden die für die Herstellung von Acrylatcopolymersäten üblichen Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.

25 Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. tert.-Butylperoxyethylhexanoat, Benzoylperoxid, Di-tert.-Amylperoxid, Azobisisobutyronitril und tert.-Butylperbenzoat genannt. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 200 °C, vorzugsweise 110 bis 180 °C, durchgeführt.

Bevorzugt werden als Lösemittel Ethylglykol, Ethoxyethylpropionat und 5 Isoproxypropanol eingesetzt.

Das Acrylatcopolymerisat (A1) kann nach einem Zweistufenverfahren hergestellt hergestellt werden, wenn neben den obligatorischen Monomeren (a11) und (a13) weitere Monomere verwendet werden. Hierbei wird

10 1. ein Gemisch aus den Monomeren (a11) und (a12) sowie gegebenenfalls (a14), (a15) und/oder (a16) oder ein Gemisch aus Teilen der Monomeren (a11) und (a12) sowie gegebenenfalls (a14), (a15) und/oder (a16) in einem organischen Lösemittel polymerisiert und

15 2. nachdem mindestens 60 Gew.-% des aus (a11) und (a12) sowie gegebenenfalls (a14), (a15) und/oder (a16) bestehenden Gemisches zugegeben worden sind, wird oder werden das Monomer (a13) und der gegebenenfalls vorhandene Rest der Monomeren (a1) und (a12) sowie gegebenenfalls (a14), (a15) und/oder (a16) zugegeben und weiter 20 polymerisiert.

Daneben ist es aber auch möglich, die Monomeren (a14) und/oder (a15) zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels vorzulegen und die 25 restlichen Monomeren zuzudosieren. Außerdem können auch die Monomeren (a14) und/oder (a15) nur teilweise zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels in die Vorlage gegeben werden und der Rest dieser Monomeren, wie oben beschrieben, zugegeben werden. Bevorzugt werden beispielsweise mindestens 20 Gew.-% des Lösemittels und ca. 10 Gew.-% der Monomeren (a14) 30 und (a15) sowie gegebenenfalls Teilen der Monomeren (a11) und (a16) vorgelegt.

Bevorzugt ist außerdem ein Zweistufenverfahren, bei dem die erste Stufe 1 bis 8 Stunden, vorzugsweise 1,5 bis 4 Stunden, dauert und die Zugabe der Mischung aus (a13) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Monomeren (a11) und (a12) sowie gegebenenfalls (a14), (a15) und (a16) innerhalb von 20 bis 120 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 30 bis 90 Minuten, erfolgt. Nach Beendigung der Zugabe der Mischung aus (a13) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Monomeren (a11) und (a12) sowie gegebenenfalls (a14), (a15) und (a16) wird so lange weiter polymerisiert, bis alle eingesetzten Monomeren im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. Hierbei kann sich die zweite Stufe unmittelbar der ersten anschließen. Indes kann mit der zweiten Stufe erst nach einer gewissen Zeit, beispielsweise nach 10 min bis 10 Stunden, begonnen werden.

15 Die Menge und Zugabegeschwindigkeit des Initiators wird vorzugsweise so gewählt, daß ein Acrylatcopolymerisat (A1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 1000 bis 30.000 Dalton erhalten wird. Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein 20 Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5 25 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomerengehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das 30 Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

Bevorzugt werden die Monomeren zur Herstellung der Acrylatcopolymerisate (A1) bei einem nicht allzu hohen Polymerisationsfestkörper, bevorzugt bei einem Polymerisationsfestkörper von 80 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, 5 polymerisiert und anschließend die Lösemittel teilweise destillativ entfernt, so daß die entstehenden Acrylatcopolymerisatlösungen (A1) einen Festkörpergehalt von bevorzugt 100 bis 60 Gew.-% aufweisen.

Für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff wird der 10 Festkörpergehalt der Acrylatcopolymerisatlösungen (A1) mit mindestens einem vorzugsweise aromatenfreien Lösemittel vorzugsweise auf unter 60 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 40 Gew.-% und insbesondere unter 30 Gew.-% eingestellt.

15 Beispiel geeigneter Lösemittel sind Ethoxyethylpropionat und Butylglykol.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Acrylatcopolymerisate (A1) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen 20 oder diskontinuierlichen Copolymerisation unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren oder Taylorreaktoren.

Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-25 A-0 554 783, WO 95/27742 oder WO 82/02387 beschrieben.

Erfindungsgemäß sind Taylorreaktoren vorteilhaft.

30 Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen der Taylorströmung dienen, sind bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei

koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit  $\omega_i$  des Innenzyinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die

5 durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl  $Ta$ , charakterisiert sind. Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit des Rührers auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität  $\nu$  des Fluids im Spalt und von den geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzyinders  $r_i$ , dem inneren Radius des Außenzyinders  $r_a$  und der Spaltbreite

10  $d$ , der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

$$Ta = \omega_i r_i d \nu^{-1} (d/r_i)^{1/2} \quad (I)$$

mit  $d = r_a - r_i$ .

15 Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminare Couette-Strömung, eine einfache Scherströmung, aus. Wird die Rotationsgeschwindigkeit des Innenzyinders weiter erhöht, treten oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf. Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind

20 rotationssymmetrisch und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei benachbarte Wirbel bilden ein Wirbelpaar oder eine Wirbelzelle.

25 Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei der Rotation des Innenzyinders mit ruhendem Außenzyinder die Fluidpartikel nahe des Innenzyinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren Zylinder entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzyinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung

30 überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt

auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die Zentrifugalkraft größer als die stabilisierende Viskositätskraft wird.

Bei der Taylor-Strömung mit einem geringen axialen Strom wandert jedes 5 Wirbelpaar durch den Spalt, wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher Wirbelpaare ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter 10 Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungssystem verhält sich somit wie ein ideales Strömungsrohr, indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.

Erfindungsgemäß von Vorteil sind hierbei Taylorreaktoren mit einer äußeren Reaktorwand und einem hierin befindlichen konzentrisch oder exzentrisch 15 angeordneten Rotor, einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren, mindestens einer Vorrichtung zur Zudosierung von Edukten sowie einer Vorrichtung für den Produktablauf, wobei die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart gestaltet ist oder sind, daß auf im wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im 20 Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind, d.h., daß sich der Ringspalt in Durchflußrichtung verbreitert.

Der Anteil des Acrylatcopolymersats (A1) an den Sol-Gel-Klarlack kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem danach, was für eine Flexibilität der 25 hieraus hergestellte erfundungsgemäße Sol-Gel-Überzug aufweisen soll. Der Anteil ist nach oben begrenzt; so darf er nicht so hoch gewählt werden, daß es in dem erfundungsgemäßen Beschichtungsstoff zu einer Phasentrennung kommt oder die Härte und die Kratzfestigkeit des Sol-Gel-Überzugs zu stark abnimmt. Der Fachmann kann daher den jeweils optimalen Anteil aufgrund seines

Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche bestimmen.

Gegebenenfalls kann zu den hydrolysierbaren Silanverbindungen (B) auch ein  
5 organisches Lösungsmittel wie ein aliphatischer Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Butanol, ein Ether wie Dimethoxiethan, ein Ester wie Dimethylglycolacetat oder Methoxipropylacetat und/oder 2-Ethoxiethanol oder ein Keton wie Aceton oder Methylethylketon hinzugegeben werden.

10 Gegebenenfalls sind auch organisch modifizierte Metallalkoxide enthalten. Hierbei handelt es sich um hydrolysierbare Metallalkoxide, wobei hinsichtlich der Definition der hydrolysierbaren Gruppen auf die entsprechenden vorstehend genannten Gruppen R für die Silane verwiesen werden kann. Bevorzugt werden als Metallalkoxide Aluminium-, Titan- oder Zirconiumalkoxide eingesetzt.

15 Gegebenenfalls sind in dem Sol-Gel-Klarlack Metalloxide als Nanopartikel enthalten. Diese Nanopartikel sind < 50 nm. Es kann sich beispielsweise um  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{TiO}_2$  handeln.

20 Zur Herstellung des Sol-Gel-Klarlackes werden beispielsweise die Ausgangskomponenten (B) im gewünschten Mischungsverhältnis mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse aller eingesetzten hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge vorkondensiert. Die unterstöchiometrische Wassermenge wird so zudosiert, daß lokale  
25 Überkonzentrationen vermieden werden. Dies gelingt z.B. durch Eintragen der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. Kieselgel oder Molekularsieben, wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln, z.B. 80%igem Ethanol, oder Salzhydraten, z.B.  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ . Vorzugsweise erfolgt die Vorkondensation in Gegenwart eines

Kondensationskatalysators jedoch in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels.

Als Kondensationskatalysatoren eignen sich protonen- oder 5 hydroxylionenabspaltende Verbindungen und Amine. Spezielle Beispiele sind organisch oder anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure sowie organische oder anorganische Basen wie Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, z.B. Natrium, Kalium- oder Calciumhydroxid und im Reaktionsmedium lösliche 10 Amine, z.B. niedere Alkylamine oder Alkanolamine. Hierbei sind flüchtige Säuren und Basen, insbesonder Salzsäure, Ammoniak und Triethylamin, sowie Essigsäure besonders bevorzugt.

Die Vorkondensation wird z. B. so weit geführt, daß das entstehende 15 Vorkondensat noch flüssige Konsistenz hat. Vorzugsweise weist er einen Festkörpergehalt von weniger als 80 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 60 Gew.-% und insbesondere weniger als 40 Gew.-% auf. Da der erhaltene Vorkondensatlack hydrolyseempfindlich ist, sollte er, falls dies notwendig werden sollte, unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt werden.

20 Die anschließende hydrolytische Weiterkondensation des Vorkondensats kann in Gegenwart mindestens der Wassermenge, die zur Hydrolyse der noch verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlich ist, vorzugsweise jedoch mit einer überstöchiometrischen Wassermenge, erfolgen. 25 Die Weiterkondensation erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines der vorstehend genannten Kondensationskatalysatoren.

Der Vorkondensatlack bzw. der durch Weiterkondensieren erhaltene Lack, der auch als Stammlack bezeichnet wird, ist als solcher als Sol-Gel-Klarlack 30 verwendungsfähig.

Vorzugsweise werden ihm indes, sofern die Hydrolyse und Vorkondensation nicht in der Gegenwart des Acrylatcopolymerisats (A1) durchgeführt worden ist, für diesen Verwendungszweck die Acrylatcopolymerisatlösung (A1) zugesetzt.

5

Des weiteren werden dem Stammlack zu Zwecken der Herstellung des Sol-Gel-Klarlacks vorzugsweise eine Additivlösung, die auch als Primer bezeichnet wird, zugesetzt.

10 Sie enthält mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung, welche mindestens eine Epoxidgruppe aufweist. Ein Beispiel einer geeigneten ethylenisch ungesättigten Verbindung ist Glycidyl(meth)acrylat.

Des weiteren enthält sie mindestens ein Silan (B) mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R, welche mindestens eine Epoxidgruppe aufweist. Ein Beispiel einer geeigneten Verbindung ist 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan.

Nicht zuletzt enthält sie mindestens ein Addukt mindestens eines Silans (B) mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R, welche mindestens eine 20 Aminogruppe aufweist, und mindestens einem cyclischen ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid. Ein Beispiel für ein geeignetes Silan (B) ist 3-Aminopropyltriethoxysilan. Beispiele für geeignete Dicarbonsäureanhydride sind Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid.

25 In der Additivlösung sind die ethylenisch ungesättigte Verbindung, das Silan (B) und das Addukt in einem Gewichtsverhältnis von (1 bis 10) : (1 bis 30) : 1, insbesondere (2 bis 6) : (10 bis 20) : 1 enthalten. Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der Additivlösung unter 80 Gew.-%, vorzugsweise unter 60 Gew.-% und insbesondere unter 50 Gew.-%.

Auch der Anteil der Additivlösung an dem Sol-Gel-Klarlack kann breit variieren.

Der Fachmann kann den jeweils optimalen Anteil aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche bestimmen.

5 Besonders vorteilhafte Sol-Gel-Klarlacke enthalten, jeweils bezogen auf ihre Gesamtmenge, 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15 und insbesondere 10,5 bis 14 Gew.-% der Acrylatcopolymerisatlösung (A1), 40 bis 85, vorzugsweise 45 bis 80 und insbesondere 50 bis 75 Gew.-% des Stammlacks sowie 0,5 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2 und insbesondere 1,2 bis 1,7 Gew.-% der Additivlösung.

10

Hierbei ist es erfindungsgemäß von ganz besonderem Vorteil, wenn die Festkörpergehalte der Acrylatcopolymerisatlösung (A1), des Stammlacks und der Additivlösung derart gewählt werden, daß sie im Sol-Gel-Klarlack in einem Gewichtsverhältnis von Festkörper (A1) : Festkörper Stammlack : Festkörper

15 Additivlösung von

- 1 bis 10 : 30 bis 60 : 1
- vorzugsweise 2 bis 8 : 35 bis 55 : 1 und

20

- insbesondere 2,5 bis 6 : 40 bis 50 : 1

zueinander stehen.

25 Der Sol-Gel-Klarlack kann des weiteren mindestens einen Härter enthalten. Beispiele geeigneter Härter sind quaternäre Ammoniumverbindungen wie Tetraalkylammoniumsalze, insbesondere Tetramethylammoniumiodid. Vorzugsweise kann der Härter in dem Sol-Gel-Klarlack in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-% enthalten sein.

30

Ferner können den Sol-Gel-Klarlack noch übliche Lackadditive zugesetzt werden, z.B. organische Verdünnungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Stabilisatoren, Viskositätsregler oder Antioxidantien. Es können dieselben Additive eingesetzt werden, die auch für übliche Überzugsmittel eingesetzt werden; beispielhaft sei 5 auf die für den Pulverslurry-Klarlack genannten Verbindungen verwiesen.

Zwischen dem eingesetzten Pulverslurry-Klarlack und dem Sol-Gel-Klarlack ist eine chemische Bindung möglich, d.h. sowohl der Pulverslurry-Klarlack als auch das Sol-Gel-System enthalten jeweils funktionelle Gruppen, die miteinander 10 reagieren können (Prinzip der „korrespondierenden funktionellen Gruppen“). Im Pulverslurry-Klarlack kann sich die korrespondierende funktionelle Gruppe z. B. im Vernetzungsmittel oder bevorzugt im Bindemittel befinden.

Als funktionelle Gruppen kommen beispielsweise Hydroxy-, Siloxan-, Anhydrid-, 15 Isocyanat-, Amin-, Epoxy- und Carboxylgruppen in Betracht. Wesentlich ist, daß einerseits im Pulverslurry-Klarlack eine funktionelle Gruppe vorliegt und andererseits im Sol-Gel-Klarlack, wobei zwischen diesen beiden eine chemische Bindung möglich ist. Beispiele für solche eine chemische Reaktion ermögli- chende funktionellen Gruppenpaare sind Epoxidgruppen/Carboxylgruppen, 20 Epoxidgruppen/Hydroxygruppen, funktionelle Gruppen mit reaktivem H- Atom/Isocyanatgruppe, wie Amingruppen/Isocyanatgruppen und Hydroxylgrup- pen/Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden als korrespondierende funktionelle Gruppen das Paar Epoxidgruppe/Carboxylgruppe verwendet.

25 Erfindungsgemäß ist es hierbei von Vorteil, wenn ein gewisser Anteil des Carboxylgruppen enthaltenden Vernetzungsmittels b) oder Bindemittels b) der Pulverklarlackschicht mit einem gewissen Anteil der Epoxidgruppen im Sol-Gel- Klarlack reagiert.

Die Einführung der korrespondierenden funktionellen Gruppe in den Sol-Gel-Klarlack kann in der organischen oder in der anorganischen Phase stattfinden. Die korrespondierende funktionelle Gruppe ist so zu wählen, daß sie auch noch im fertigen Sol-Gel-Klarlack vorliegt

5

So kann die korrespondierende funktionelle Gruppe z. B. durch den nicht hydrolysierbaren Rest R des Silans (B) eingeführt werden. Ein Beispiel für ein geeignetes Silan (B) ist 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan. Die funktionelle Gruppe kann z. B. auch über die organische Phase eingeführt werden, indem 10 entsprechende Monomere zugefügt werden. So kann eine Epoxidgruppe bei Monomeren mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen für die organische Phase des Sol-Gel-Klarlacks z. B. über Methacrylsäure-2,3-epoxypropylester eingeführt werden..

15 Bereits durch die Reaktion eines kleinen Teils der korrespondierenden funktionellen Gruppen miteinander wird ein zwar grobmaschiges aber für den erfindungsgemäßen Zweck völlig ausreichendes Netzwerk erhalten.

Nach dem Auftrag des Pulverslurry-Klarlacks wird dieser vorgetrocknet und zur 20 Filmbildung gebracht. Dies geschieht bei einer Temperatur, die einerseits oberhalb der Filmbildungstemperatur des Pulverslurry-Klarlacks und andererseits unterhalb der Temperatur liegt, bei der die Vernetzung dieses Pulverslurry-Klarlacks vollständig ist. Ist  $T_F$  die Temperatur, bei der der Pulverslurry-Klarlack beginnt, einen Film zu bilden und  $T_V$  die Temperatur, bei der der Pulverslurry-Klarlack vollständig vernetzt ist, so gilt für die Temperatur  $T$ , bei der gemäß 25 Schritt A die Vortrocknung und auch die Filmbildung stattfindet:

$$T_F < T < T_V$$

Die Temperatur T kann dabei beispielsweise zwischen 60 °C und 150 °C, bevorzugt zwischen 120 °C und 140 °C und insbesondere bei 130 °C liegen, wobei ein Zeitraum von 5 bis 30 min, vorzugsweise 5 bis 15 min und insbesondere 10 min für die vor Vortrocknung und Filmbildung

5 erfundungsgemäß von Vorteil ist. Gegebenenfalls wird vor dieser Vortrocknung und Filmbildung bei der Temperatur T eine Vorlüftung des aufgetragenen Pulverslurry-Klarlacks während 5 bis 30 min, vorzugsweise 5 bis 15 min und insbesondere 10 min bei 30 bis 60 °C, vorzugsweise 40 bis 50 °C und insbesondere 50 °C durchgeführt.

10 Erfundungsgemäß ist es wesentlich, daß die Temperatur T nicht so hoch ist, daß die Vernetzung des Pulverslurry-Klarlacks beendet ist, d.h., der Pulverslurry-Klarlack wird in Schritt A) nicht vollständig, sondern nur teilweise ausgehärtet.

15 Anschließend wird der Sol-Gel-Klarlack auf diesen vorgetrockneten und zur Filmbildung gebrachten Pulverslurry-Klarlack aufgetragen. Der Auftrag kann nach jedem dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden. Bevorzugt wird der Sol-Gel-Klarlack mittels Spritzen aufgetragen. Dabei wird der Sol-Gel-Klarlack bevorzugt als sehr dünner Überzug, z.B. < 10 µm, appliziert.

20 Anschließend werden die Pulverslurry-Klarlackschicht und die Sol-Gel-Klarlackschicht gemeinsam gehärtet. Dies kann beispielsweise bei Temperaturen von über 85 °C, bevorzugt über 130 °C und unter 170 °C, bevorzugt unter 160 °C durchgeführt werden. Die Dauer des Einbrennens kann breit variieren und

25 dem jeweils vorliegenden Lackaufbau hervorragend angepaßt werden. Im allgemeinen liegt die Einbrenndauer zwischen 10 min und 5 Stunden, bevorzugt liegt sie zwischen 15 min und einer Stunde.

Wird als Vernetzungsmittel für den Pulverslurry-Klarlack Dodecan-1,12-

30 dicarbonsäure verwendet, so ist es vorteilhaft, wenn die in Schritt A) verwendete

Temperatur etwa dem Schmelzpunkt der Dodecan-1,12-Dicarbonsäure entspricht.

Bevorzugt unterscheidet sich die in Schritt A) verwendete Temperatur dann um nicht mehr als 5°C von dem Schmelzpunkt der Dodecan-1,12-dicarbonsäure.

- 5 Die lackierten Substrate, die durch das erfindungsgemäße Verfahren entstehen, zeichnen sich durch eine sehr gute Kratzfestigkeit bei sehr guter Haftung, auch nach der Belastung mit Schwitzwasser, zwischen Pulverslurry-Klarlack und Sol-Gel-Klarlackschicht aus. Auch das Aussehen ist gut. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich daher insbesondere für die Lackierung von
- 10 Fahrzeugkarosserien, insbesondere von Automobilkarosserien, mit Mehrschichtlackierungen, die industrielle Lackierung, inklusive das Coil-Coating-Verfahren, und die Möbellackierung.

### **Beispiel und Vergleichsversuch V1**

15

#### **1. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen**

##### **1.1 Die Herstellung eines glycidylgruppenhaltigen Acrylatharzes als Bindemittel a)**

20

21,1 Teile Xylol wurden in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 130 °C erwärmt. Zu dieser Vorlage wurden bei 130 °C innerhalb vier Stunden über zwei getrennte Zulaufbehälter der Initiator, bestehend aus 4,5 Teilen TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) und 4,86 Teilen Xylol, und die 25 Monomerenmischung, bestehend aus 10,78 Teilen Methylmethacrylat, 25,5 Teilen n-Butylmethacrylat, 17,39 Teilen Styrol und 23,95 Teilen Glycidylmethacrylat zudosiert. Anschließend wurde die resultierende Mischung auf 180 °C erwärmt, und im Vakuum wurde bei unter 100 mbar das Lösemittel abgezogen. Es resultierte das Acrylatharz 1.1.

30

### 1.2 Die Herstellung eines hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharzes als Polyol c)

23,83 Teile Xylol wurden in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und auf  
5 130 °C erwärmt. Zu dieser Vorlage wurden bei 130 °C binnen vier Stunden über  
zwei getrennte Zulaufbehälter der Initiator, bestehend aus 4,03 TBPEH (tert.-  
Butylperethylhexanoat) und 4,03 Teilen Xylol, und die Monomerenmischung,  
bestehend aus 17,45 Teilen Methylmethacrylat, 14,09 Teilen n-Butylmethacrylat,  
16,78 Teilen Styrol und 18,79 Teilen Hydroxypropylmethacrylat zudosiert.  
10 Hiernach wurden die beiden Zulaufbehälter mit 0,5 Teilen Xylol nachgespült.  
Anschließend wurde die resultierende Reaktionsmischung auf 180 °C erwärmt,  
und im Vakuum wurde bei 100 mbar das Lösemittel abgezogen. Es resultierte das  
Acrylatharz 1.2.

15 2. Die Herstellung eines Pulverklarlacks

62,8 Teile des Acrylatharzes 1.1, 13,5 Teile Dodecandicarbonsäure, 5,0 Teile  
lösemittelfreies Tris(alkoxicarbonylamino)triazin, 14,8 Teile Acrylatharz 1.2, 2,0  
Teile Tinuvin 1130 (UV-Absorber der Firma Ciba-Geigy), 0,9 Teile Tinuvin 144  
20 (Lichtstabilisator auf der Basis eines gehinderten Amins (HALS) der Firma Ciba-  
Geigy), 0,4 Teile Additol XL (Verlaufsmittel der Firma Hoechst AG) und 0,4  
Teile Benzoin (Entgasungsmittel) wurden innig in einem Henschel-Fluidmischer  
vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert und auf einer Hosokawa  
ACM 2-Mühle vermahlen. Der Pulverklarlack wurde über einem 125  
25 mikrometer Sieb abgesiebt.

Das lösemittelfreie Tris(alkoxicarbonylamino)triazin selbst wurde erhalten, indem  
man aus der käuflichen Harzlösung (51%-ig in n-Butanol von Firma Cytec) unter  
Vakuum bei 50 bis 130 °C das Lösemittel abdestillierte und die resultierende  
30 Harzschmelze auf ein Pelletierkühlband oder in eine Kühlwanne austrägt.

Es resultierte der Pulverklarlack 2..

### **3. Die Herstellung eines Pulverslurry-Klarlacks**

5

In 400 Teile entsalztes Wasser wurden 0,6 Teile Troykyd D777 (Entschäumer der Firma Troy Chemical Company), 0,6 Teile Orotan 731K (Dispergierhilfsmittel der Firma Rohm & Haas), 0,06 Teile Surfynol TMN 6 (Netzmittel der Firma Air Products) und 16,5 Teile RM8 (nicht-ionischer Assoziativ-Verdicker auf der Basis von Polyurethanen der Firma Rohm & Haas) dispergiert. Anschließend wurden im kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlacks 2. eingerührt. Anschließend wurden noch einmal 0,6 Teile Troykyd D777, 0,6 Teile Orotan 731K, 0,06 Teile Surfynol TMN 6 und 16,5 Teile RM8 eindispergiert. Anschließend wurden in kleinen Portionen weitere 94 Teile des Pulverklarlacks 2. eingerührt.

10 Die resultierenden Mischung wurde während 3,5 Stunden in einer Sandmühle gemahlen. Die anschließend gemessene durchschnittliche Teilchengröße lag bei 4 µm. Die Pulverklarlack-Slurry wurden durch einen 50 µm Filter filtriert und mit 15 0,05 Gew.-%, bezogen auf ihrer Gesamtmenge, Byk 345 (Verlaufsmittel der Firma Byk) versetzt.

20 Es resultiert die Pulverklarlack-Slurry 3..

25 **4. Die Herstellung des erfundungsgemäß zu verwendenden Sol-Gel-Klarlacks**

#### **4.1 Die Herstellung eines Stammlacks**

In einem geeigneten Reaktionsgefäß wurden 30 Teile vollentsalzten Wassers, 40 Teile Ethylglykol, 5 Teile Essigsäure (100 %ig), 66,5 Teile Methyltriethoxisilan und 3,5 Teile 3- Glycidyloxidpropyl-trimethoxisilan vorgelegt und unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Nach weiteren 3 Stunden bei 60 °C wurde die 5 Reaktionsmischung unter Rühren auf 90 °C erhitzt und während 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurden 70 Teile der Reaktionsmischung azeotrop abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden der Reaktionsmischung 5 Teile Methoxipropylacetat und 0,1 Teile BYK 301 (Verlaufsmittel der Firma BYK) zugesetzt. Es resultierte der Stammlack 4.1.

10

#### 4.2 Die Herstellung eines Polyacrylats zur Modifikation des Sol-Gel-Klarlacks

5 Teil der Acrylsäure, 95 Teile Methylmethacrylat und 4 Teile des Initiators 15 TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) wurden in 420 Teilen Ethylglykol bei 110 °C während zwei Stunden polymerisiert. Es resultierte die Lösung zur organischen Modifikation 4.2.

20

15 Teile Ethylglykol, 2 Teile Methacrylsäure-2,3-epoxypropylester, 7,5 Teile 3-Glycidyloxipropyl-trimethoxisilan, 0,5 Teile eines Addukts aus Maleinsäureanhydrid und 3-Aminopropyl-triethoxisilan sowie 0,1 Teile 25 Azodicarbonsäurediamid (GenitronR AZDN - M) wurden unter Rühren während sechs Stunden bei 100 °C miteinander vermischt. Es resultierte der Primer 4.3.

Das Addukt selbst wurde hergestellt, indem man 220 Teile 3- Aminopropyl-triethoxisilan und 100 Teile Maleinsäureanhydrid miteinander umsetzte.

#### 30 4.4 Die Herstellung des S 1-Gel-Klarlacks

Der Sol-Gel-Klarlack 4. wurde erhalten, indem man 14,3 Teile des Stammlacks 4.1 (36 %ig in Ethylglykol), 2,14 Teil der der Lösung 4.2, 2,7 Teile Methoxipropylacetat, 0,014 Teile BYK 301, 0,3 Teile des Primers 4.3 und 0,15 5 Teile Tinuvin 329 (30 %ig in Toluol, Lichtstabilisator der Firma Ciba-Geigy) miteinander vermischt.

**5. Die Applikation der erfundungsgemäßen Pulverklarlack-Slurry 3 (Beispiel und Vergleichsversuch V1)**

10

Zur Applikation der Pulverklarlack-Slurry 3. wurde ein sogenannter "integrierter Aufbau" vorbereitet, welcher nachfolgend für den Metallicfarbton Dschungelgrün beschrieben wird.

15 Auf mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack kathodisch beschichteten Stahltafeln wurden mit einer Becherpistole zunächst eine Funktionsschicht aus dem Lack Ecoprime<sup>R</sup> von BASF Coatings AG appliziert. Nach fünfminütigem Ablüften bei Raumtemperatur wurde auf diese Schicht in gleicher Weise ein grüner Metallic-Wasserbasislack (Ecostar<sup>R</sup> Dschungelgrün der Firma BASF 20 Coatings AG) appliziert und anschließend während 10 min bei 80 °C vorgetrocknet.

Nach dem Kühlen der Tafeln wurden die Pulverklarlack-Slurry 3. in gleicher Weise aufgetragen und während 10 min bei 50 °C vorgetrocknet und während 10 25 min bei 130 °C teilvernetzt (Beispiel).

Dieser Verfahrensschritt wurde mit weiteren Tafeln wiederholt, nur daß der Mehrschichtaufbau während 30 min bei 150 °C eingebrannt wurde, so daß eine vollständige Vernetzung resultierte (Vergleichsversuch V1).

30

Auf die Tafeln des Beispiels und des Vergleichsversuchs V1 wurde anschließend der Sol-Gel-Klarlack 4. appliziert, während 10 min bei 50 °C vorgetrocknet. Anschließend wurden die Lackschichten während 30 Minuten bei 150 °C eingearbeitet.

5

Es resultieren zwei Metallic-Gesamtlackierungen in dem Farbton Dschungelgrün auf den erfindungsgemäßen und den nicht erfindungsgemäßen Prüftafeln 5..

Die Stärke der Naßschichten wurde so gewählt, daß nach dem Einbrennen die 10 Trockenschichtdicken der Funktionsschicht und des Metallic-Wasserbasislacks jeweils bei 15 mikrometer lagen; die Schichtdicke des Klarlacks lag bei 44 µm und die des Sol-Gel-Klarlacks bei 8 µm.

15 **6. Die Prüfung der mechanisch-technologischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Prüftafeln 5. (Beispiel ) und der nicht erfindungsgemäßen Prüftafeln 5. (Vergleichsversuch V1)**

### **6.1 Kratzfestigkeit und Haftung des Sol-Gel-Klarlacks**

20 Die Tabelle gibt einen Überblick über die mechanisch-technologischen Tests und die hierbei erhaltenen Ergebnisse.

#### **Tabelle:**

25 **Mechanisch-technologische Eigenschaften der erfindungsgemäßen und der nicht erfindungsgemäßen Prüftafeln 5.**

Testmethoden

Beispiel

Vergleichsversuch V1

---

---

	Kratzprobe nach DBL 7399 [Note 0 bis 5]	0	0
5	Kratzprobe nach 240 Stunden Schwitzwasser-Konstantklima (SKK) [Note 0 bis 5]	0	0
	Gitterschnitt nach DIN 53151 (2 mm) [Note 0 bis 5]	0	5
10	Gitterschnitt nach 240 Stunden SKK und 24 Stunden Regeneration	0	5

---

15 [Note 0 bis 5]: 0 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert

20 Auf Klarlacken, welche vor ihrer Überschichtung mit dem Sol-Gel-Überzug vollständig eingearbeitet worden waren (Vergleichsversuch V1), erfolgte somit vollständige Enthaftung des Sol-Gel-Klarlacks.

## 6.2 Die Kratzfestigkeit nach dem Bürstentest

25 Die Kratzfestigkeit des Sol-Gel-Klarlacks auf den erfindungsgemäßen Prüftafeln 5. wurde mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27 - 37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde, folgendermaßen beurteilt:

Bei dem Test wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer Masse belastet wurde, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche wurden mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wurde mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und 5 zurückgeschoben.

Zur Herstellung der Prüftafeln wurden zunächst eine Elektrotauchlackierung mit einer Schichtdicke von 18 - 22  $\mu\text{m}$ , dann ein Füller mit einer Schichtdicke von 35 - 40  $\mu\text{m}$ , dann ein schwarzer Basislack mit einer Schichtdicke von 20 - 25  $\mu\text{m}$  10 und abschließend in erfindungsgemäßer Verfahrensweise der Pulverslurry-Klarlack mit einer Schichtdicke von 40 - 45  $\mu\text{m}$  und der Sol-Gel-Klarlack mit einer Schichtdicke von 8  $\mu\text{m}$  appliziert und jeweils gehärtet. Die Tafeln wurden nach Applikation der Lacke mindestens 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Prüfung durchgeführt wurde.

15

Der Prüfkörper war mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31  $\mu\text{m}$  Maschenweite, Tg 50 °C) bespanntes Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung). Das Auflagegewicht betrug 2000 g.

20 Vor jeder Prüfung wurde das Siebgewebe erneuert, dabei war die Laufrichtung der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wurde ca. 1 ml einer frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wurde so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s 80 Doppelhübe ausgeführt wurden. Nach der Prüfung wurde die 25 verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült und die Prüftafel mit Druckluft trockengeblasen. Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung).

Hierbei zeigte es sich, daß sich der Glanz durch die Belastung überhaupt nicht änderte, was ein überzeugender Beleg für die außerordentlich hohe Kratzfestigkeit des erfindungsgemäßen Klarlacks ist.

**Patentansprüche**

5 1. Verfahren zur Herstellung eines lackierten Substrats, bei dem auf das Substrat, auf das gegebenenfalls zunächst ein oder mehrere Überzugsmittel aufgetragen worden sind, ein Pulverslurry-Klarlack und anschließend ein Sol-Gel-Klarlack aufgetragen werden, dadurch gekennzeichnet, daß

10 A) der Pulverslurry-Klarlack nach dem Auftrag bei einer Temperatur, die einerseits oberhalb der Filmbildungstemperatur des Pulverslurry-Klarlacks und andererseits unterhalb der Temperatur liegt, bei der die Vernetzung dieses Pulverslurry-Klarlacks vollständig ist, vorgetrocknet und zur Filmbildung gebracht wird,

15 B) anschließend der Sol-Gel-Klarlack aufgetragen wird, und

C) schließlich beide Überzüge gemeinsam gehärtet werden,

20 wobei der Pulverslurry-Klarlack bei Schritt A) nur teilweise ausgehärtet wird und der Pulverslurry-Klarlack und der Sol-Gel-Klarlack so gewählt sind, daß eine chemische Bindung zwischen ihnen resultiert.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pulverslurry-Klarlack, der Epoxidgruppen und Carboxylgruppen als funktionelle Gruppen enthält, und ein Sol-Gel-Klarlack, der Epoxidgruppen als funktionelle Gruppen enthält, verwendet wird.

30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pulverslurry-Klarlack verwendet wird, der aus einem Pulver-Klarlack, der

wenigstens ein epoxidgruppenhaltiges Bindemittel, insbesondere ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz, und wenigstens ein carboxylgruppenhaltiges Vernetzungsmittel, insbesondere geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester, 5 enthält, und einer wäßrigen Dispersion, die wenigstens einen nichtionischen Verdicker und ein Dispergiermittel in Form einer nichtionischen Polyurethandispersion enthält, besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als 10 Vernetzungsmittel Dodecan-1,12-dicarbonsäure eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die bei Schritt A) verwendete Temperatur etwa dem Schmelzpunkt der Dodecan-1,12-dicarbonsäure entspricht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 15 die Sol-Gel-Klarlackschicht in einer Schichtdicke von höchstens 10 µm aufgetragen wird.
7. Lackiertes Substrat, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der 20 Ansprüche 1 bis 6.
8. Lackiertes Substrat nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem lackierten Substrat um eine Fahrzeugkarosserie, insbesondere eine 25 Automobilkarosserie, mit Mehrschichtlackierung handelt.
9. Verwendung des lackierten Substrats nach Anspruch 7 oder 8 für Fahrzeuge, insbesondere Automobile.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/06607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B05D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC
---

B. FIELDS SEARCHED
--------------------

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
---

IPC 7 B05D
------------

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
---

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
--

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 18 657 A (BASF LACKE & FARBEN) 2 January 1997 (1997-01-02) the whole document --- DE 43 03 570 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 11 August 1994 (1994-08-11) cited in the application the whole document -----	
A		

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
---

6 January 2000
----------------

Date of mailing of the international search report
--

13/01/2000
------------

Name and mailing address of the ISA
-------------------------------------

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016
---

Authorized officer
--------------------

Brothier, J-A
---------------

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP 99/06607	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19618657	A 02-01-1997	AU 5894396	A 11-12-1996	
		BR 9608453	A 05-01-1999	
		CA 2220465	A 28-11-1996	
		CN 1184495	A 10-06-1998	
		WO 9637561	A 28-11-1996	
		EP 0826018	A 04-03-1998	
		JP 11509563	T 24-08-1999	
		ZA 9603850	A 21-11-1996	
DE 4303570	A 11-08-1994	DE 59403587	D 11-09-1997	
		EP 0610831	A 17-08-1994	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. ...nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/06607

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B05D7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )

IPK 7 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 18 657 A (BASF LACKE & FARBEN) 2. Januar 1997 (1997-01-02) das ganze Dokument ----	
A	DE 43 03 570 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 11. August 1994 (1994-08-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

6. Januar 2000

13/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brothier, J-A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06607

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19618657 A	02-01-1997	AU	5894396 A	11-12-1996
		BR	9608453 A	05-01-1999
		CA	2220465 A	28-11-1996
		CN	1184495 A	10-06-1998
		WO	9637561 A	28-11-1996
		EP	0826018 A	04-03-1998
		JP	11509563 T	24-08-1999
		ZA	9603850 A	21-11-1996
DE 4303570 A	11-08-1994	DE	59403587 D	11-09-1997
		EP	0610831 A	17-08-1994